

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-272826

(43) 公開日 平成9年(1997)10月21日

(51) Int.Cl.⁸

C 0 9 D 11/00

識別記号

P S Z

庁内整理番号

F I

C 0 9 D 11/00

技術表示箇所

P S Z

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号

特願平8-83641

(22) 出願日

平成8年(1996)4月5日

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 宮林 利行

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 窪田 和英

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

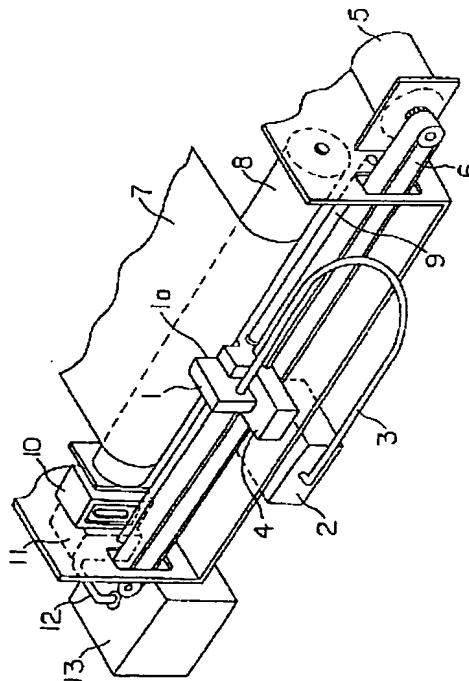
(74) 代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外1名)

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用インク組成物および記録方法

(57) 【要約】

【課題】 記録材への着色剤の十分な定着性が得られ、指触性、耐擦性、耐水性、耐光性及び画像濃度の高い、光沢のある良好な印字が得られるとともに、普通紙及び再生紙に対応したにじみ、カラーブリードの生じないインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】 記録材上に、少なくとも多価金属塩を含有する反応液と、少なくとも着色剤、エポキシ基含有化合物、無機酸化物コロイド溶液、及び有機溶媒と、水とを含有するインク組成物とを付着させて画像を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも着色剤、エポキシ基含有化合物、無機酸化物コロイド及び有機溶媒と、水とを含有することを特徴とするインクジェット記録用インク組成物。

【請求項 2】 インク組成物に含まれるエポキシ基含有化合物が、エポキシ基含有樹脂エマルジョン及び／または水溶性エポキシ化合物であることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット記録用インク組成物。

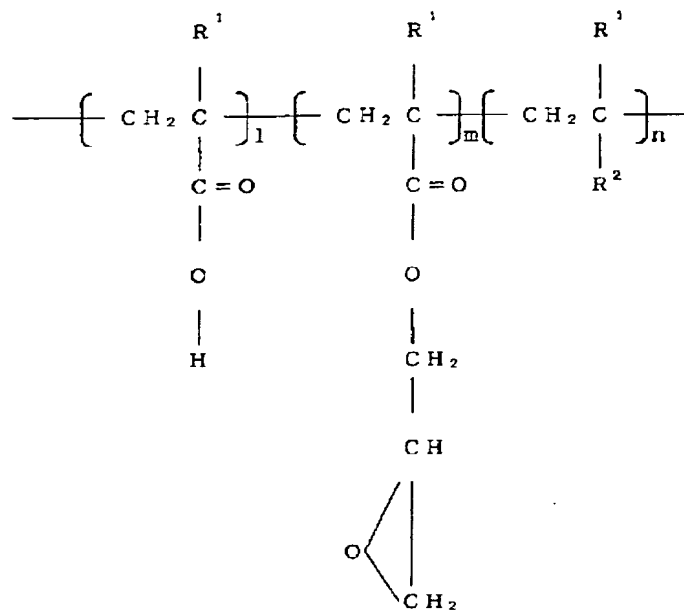
【請求項 3】 エポキシ基含有樹脂エマルジョンが連続相が水であって、分散相が分子中に 2 個以上のエポキシ基を含有するエポキシ基含有樹脂からなることを特徴とする請求項 2 記載のインクジェット記録用インク組成物。 *

*物。

【請求項 4】 エポキシ基含有樹脂エマルジョンが連続相が水であって、分散相が分子中に 2 個以上のエポキシ基と 2 個以上のカルボキシル基と少なくとも水酸基、スルホン酸基、アルキル基の一つを含有するエポキシ基含有樹脂からなることを特徴とする請求項 2 記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項 5】 エポキシ基含有樹脂エマルジョンが連続相が水であって、分散相が下記の式で表されるエポキシ基含有アクリル樹脂からなるものである、請求項 4 記載のインクジェット記録用インク組成物。

【化 1】



(R^1 はHまたは CH_3 を表し、 R^2 は構造中に水酸基、スルホン酸基、アルキル基の少なくとも一つを含む側鎖であって、該 R^2 を含む構成単位は一種以上からなる。アルキル基はCが1～21のアルキル基を表す。1, m, nは構成単位の比率を表し、 $1+m+n=1$ である。)

【請求項 6】 水溶性エポキシ化合物が、分子中にエポキシ基を 2 個以上含むものであって水溶性である、請求項 2 記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項 7】 インク組成物が、エポキシ基を含有しない樹脂エマルジョンをさらに含んでなる、請求項 1 記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項 8】 インク組成物に含まれる無機酸化物コロイドがコロイダルシリカであることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項 9】 インク組成物に含まれる着色剤が顔料であることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項 10】 記録媒体に多価金属塩を含んでなる反

応液と請求項 1 記載のインク組成物とを付着させて画像を形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 11】 反応液が更にエポキシ硬化剤を含んでなることを特徴とする請求項 10 記載のインクジェット記録方法。

【請求項 12】 エポキシ硬化剤が水溶性ポリアミンであることを特徴とする請求項 11 記載のインクジェット記録方法。

40 【請求項 13】 インク吸収層を有する記録媒体に請求項 1 記載のインク組成物を付着させて画像を形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 14】 インク吸収層が、水溶性樹脂および／またはアルミナゾルおよび／またはシリカゾルで構成されていることを特徴とする請求項 13 記載のインクジェット記録方法。

【請求項 15】 請求項 1～9のいずれか一項に記載のインクジェット記録用インク組成物と請求項 10～14のいずれか一項に記載の記録方法を用いて記録されたインクジェット記録物。

【請求項 16】 請求項 10～14 記載の記録方法を用いるインクジェット記録装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェットプリンタの記録方法に関するものであり、普通紙及び再生紙でも高品位印刷が可能なインクジェット記録方法に関する。

【0002】さらに詳しくは、多価金属塩を含んでなる反応液を記録媒体に付着させ、その後この記録媒体にインク組成物を印字するインクジェット記録方法に関する。

【0003】

【従来の技術】インクジェット記録方法は、インクの小滴を飛翔させ、紙等の記録材に付着させて印刷を行う印刷方法である。この方法は、比較的安価な装置で高解像度、高品位な画像を、高速で印刷可能という特徴を有する。通常インクジェット記録に使用されるインクは、水を主成分とし、これに着色成分、及び目詰まり防止等の目的でグリセリン等の潤滑剤を含有したものが一般的である。

【0004】しかし、このようなインクを用いて普通紙に印刷を行った場合、インクが記録紙の内部に浸透してしまい十分な画像濃度が得られなかったり、あるいは不均一な浸透から生じる「にじみ」、「印刷ムラ」といった問題があった。また、カラー印刷を行った場合には、前に付着したインクが定着する前に異なる色のインクが次々と付着するため、色と色との境界部分で不均一に色が混ざる現象（以下「カラーブリード」と称する）が起こり、その画像は満足できるものではなかった。

【0005】一方、インクジェット記録方法として、最近新たに、多価金属塩溶液を記録材に適用した後、少なくとも一つのカルボキシル基を有する染料材を含むインク組成物を適用する方法が提案されている（例えば、特開平 5-202328 号公報）。この方法においては、多価金属イオンと染料から不溶性複合体が形成され、この複合体の存在により、耐水性があり、かつカラーブリードがない高品位の画像を得ることができるとされている。

【0006】また、少なくとも浸透性を付与する界面活性剤または浸透性溶剤および塩を含有するカラーインクと、この塩との作用により増粘または凝集するブラックインクとを組合せて使用することにより、画像濃度が高くかつカラーブリードがない高品位のカラー画像が得られるという提案もなされている（特開平 6-106735 号公報）。すなわち、塩を含んだ第一の液と、インク組成物との二液を印字することで、良好な画像が得られるとするインクジェット記録方法が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述の従来技

術は以下の問題点がある。

【0008】まず、着色剤の定着能力が不十分であり、印字体の指触性、耐擦性に問題があった。また、近年、オフィス等では上質紙のみでなく再生紙の利用が増している。ところが再生紙は上質紙に比べインクが浸透しやすいものが多いことから、上質紙では高品位の画像が得られても、再生紙では画像のにじみやカラーブリードが発生してしまうという問題がある。

【0009】さらに、印刷ムラの問題がある。紙上での着色成分の偏りからくる印刷物の色濃度の乱れを印刷ムラと称するが、これは、通常サイズの文字では大きな問題とはならないが、図形やグラフ等を印刷しなければならない様な用途にあつては、重要な問題となってくる。

【0010】従って、本発明はこれらの課題を解決するもので、本発明の目的は、印字体の指触性、耐擦性を向上し、上質紙のみならずあらゆる普通紙並びに再生紙の使用に際して、にじみ、カラーブリードが生じず、さらに印刷ムラがなく、また、耐水性、耐光性をも向上させるインク組成物の提供とインクジェット記録方法の提供をその目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記の二液を印字するインクジェット記録方法において、インク組成物がエポキシ基含有化合物を含んでなり、かつ反応液が、少なくとも多価金属塩を含んでなるものとするこ

とで、良好な印字が実現できるとの知見を得ていたが、

今般、さらに上記のインク組成物に無機酸化物コロイドを加えると画像のにじみやカラーブリードの発生が全くなり、より良好な印字が実現できるとの知見を得た。本発明はかかる知見に基づくものである。

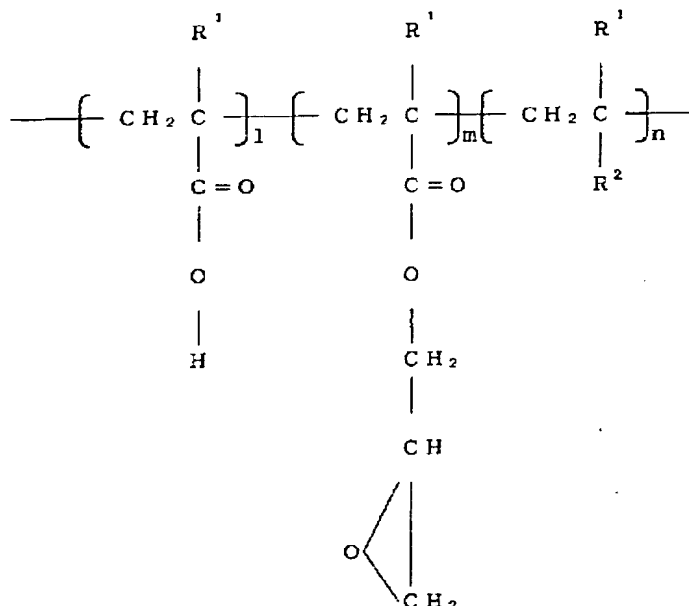
【0012】本発明のインクジェット記録方法は、基本的に多価金属塩を含んでなる反応液を記録媒体に付着させ、その後この記録媒体にインク組成物を印字する工程を含んでなるものである。そして、本発明においては、反応液として少なくとも多価金属塩を含んでなるものを用い、かつインク組成物として少なくともエポキシ基含有化合物と無機酸化物コロイドを含んでなるものを用いる。

【0013】＜エポキシ基含有化合物＞本発明において用いられるエポキシ基含有化合物とは、分子中にエポキシ基（グリシジル基とも言う）を 2 個以上有するものであり、アミン類、有機酸、硫酸塩、 $-NH$ 、 $-NH_2$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-SO_3H$ 等と（架橋）反応し、高分子量化（樹脂化）するものを意味するものとする。そして、後記する様なインクジェット記録方法において、良好な指触性、耐擦性、耐水性、耐光性を有する印字を与えるものであれば、エポキシ基含有化合物として本発明において特に制限なく利用することができる。

【0014】本発明において好ましく用いられるエポキシ基含有化合物としては、エポキシ基含有樹脂エマルジ

ジョンおよび水溶性エポキシ化合物が挙げられる。

【0015】エポキシ基含有樹脂エマルジョンとしては、連続相が水であり、分散相が分子中に2個以上のエポキシ基を含有するエポキシ基含有樹脂からなるものであって、モノマー組成としてメチルメタクリレート、アルキルアクリレート（例えば、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルヘキシルアクリレート等）およびグリシジルメタクリレートからなるものが挙げられる。また、この樹脂エマルジョンは市販のものを用いることも可能であり、その例としてはニューコートS-2 10 170およびS-1080（新中村化学工業株式会社 *



【0018】（R¹はHまたはCH₃を表し、R²は構造中に水酸基、スルホン酸基、アルキル基の少なくとも一つを含む側鎖であって、該R²を含む構成単位は一種以上からなる。アルキル基はCが1～21のアルキル基を表す。l, m, nは構成単位の比率を表し、l+m+n=1である。）で表されるエポキシ基含有アクリル系樹脂からなる水を連続相とするエポキシ基含有樹脂エマルジョンが挙げられる。ここで、R₂は例えば、-COOH、-COOCH₂CH₂OH、-COOCH₂CH(CH₃)OH、-COOCH₂CH₂PO(OH)₂、-OH、-SO₃H、-C₆H₅SO₃H、-COOCH₂CH₂SO₃H、-COOCH₃、-COOC₂H₅、-COOC₄H₉、-COOC₆H₁₃、-COO(CH₂)₁₁CH₃、-COOCH₂CH(CH₃)CH₂C(CH₃)₃等が挙げられる。

【0019】また、この樹脂エマルジョンとしては市販のものを用いることも可能であり、その例としてはアルマテックスZ116（三井東圧化学株式会社製）等が挙げられる。

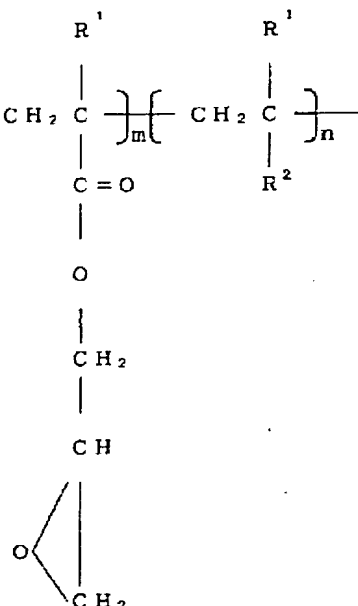
【0020】水溶性エポキシ化合物は、1分子中にエポキシ基を2個以上含むものであって、典型的には水溶性

*製）、バナテックス #952およびHG-9（新中村化学工業株式会社製）、Piestex B-3（新中村化学工業株式会社製）等が挙げられる。

【0016】本発明においてさらに好ましく用いられるエポキシ基含有樹脂エマルジョンとしては、連続相が水であり、分散相が分子中に2個以上のエポキシ基と2個以上のカルボキシル基と少なくとも水酸基、スルホン酸基、アルキル基の一つを含有するエポキシ基含有樹脂からなるものである。さらに詳しくは、例えば、式

【0017】

【化2】



30 ジエポキサイドがある。本発明において好ましく用いられる水溶性エポキシ化合物としては、ポリエチレングリコール#400グリシジルエーテル、ポリエチレングリコール#200グリシジルエーテル、1, 2-ビス（2, 3-エポキシ-2-メチルプロポキシ）エタン、1, 1, 3-トリス（2, 3-エポキシプロポキシ）ブタン、ビニルシクロヘキサジエポキサイド、グリセリンジグリシジルエーテルが挙げられる。市販のものとしては、エポライト400E（ポリエチレングリコール#400グリシジルエーテル；共栄社化学製）、エポライト 200E（ポリエチレングリコール#200グリシジルエーテル；共栄社化学製）、エポライト 80MF（グリセリンジグリシジルエーテル；共栄社化学製）、エピオール G-100（グリセリンジグリシジルエーテル；日本油脂株式会社製）、デナコール（ナガセ化成株式会社）が挙げられる。

【0021】本発明によるインク組成物におけるエポキシ基含有化合物の含有量は、インク組成物の1～10重量%程度が好ましく、より好ましくは1～5重量%の範囲である。

【0022】なお、本発明において用いられるインク組

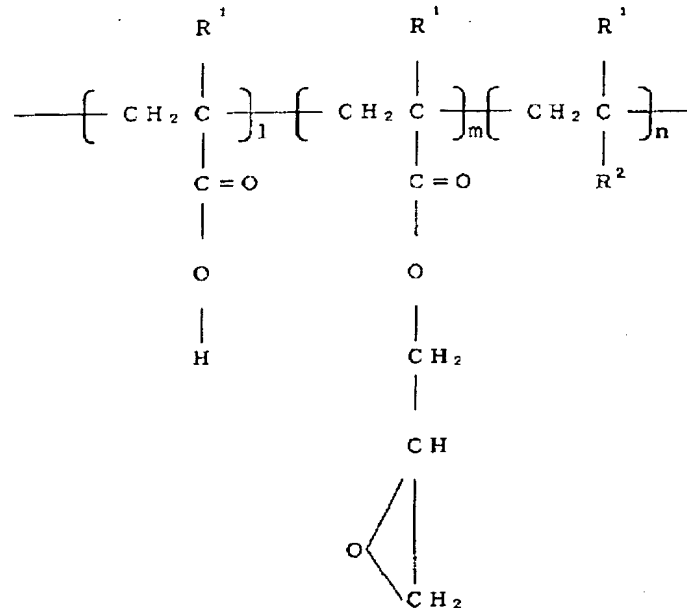
成物は、後記するようにさらに樹脂エマルジョンを含んでなることができるが、前記したエポキシ基含有化合物がエポキシ基含有樹脂エマルジョンである場合、このエポキシ基含有化合物はこの樹脂エマルジョンの作用をも兼ねるものであり、さらに別の成分の樹脂エマルジョン*

*を含まなくともよい。

【0023】本発明の好ましい様態によれば、エポキシ基含有樹脂エマルジョンは、連続相が水であって、式

【0024】

【化3】



【0025】(R¹はHまたはCH₃を表し、R²は構造中に水酸基、スルホン酸基、アルキル基の少なくとも一つを含む側鎖であって、該R²を含む構成単位は一種以上からなる。アルキル基はCが1～21のアルキル基を表す。l, m, nは構成単位の比率を表し、l+m+n=1である。)で表されるエポキシ基含有アクリル系樹脂からなるエポキシ基含有樹脂エマルジョンが好ましい。

【0026】本発明において、該樹脂エマルジョンを用いた場合、該樹脂エマルジョンの構造中の-COOH基、エポキシ基と紙繊維を構成するセルロースのOH基とが反応し該樹脂エマルジョンと紙繊維とが強固に付着し、さらに該樹脂エマルジョンの合一の際(皮膜形成時)に該樹脂エマルジョンのエポキシ基と-COOH、水酸基、スルホン酸基とが反応し架橋するため強靱な架橋性皮膜を形成することができるため、得られた印字は良好な指触性、耐擦性、耐水性、耐光性、さらに、OD値の高く良好な光沢性を有するものとなる。ただし、この機構の説明は、上記樹脂エマルジョンを用いた場合の効果を説明するために述べたものであって、本発明を拘束するものではない。

【0027】<エポキシ硬化剤>本発明において用いられるエポキシ硬化剤は、前記したインク組成物に含まれるエポキシ化合物とともに、架橋反応により、エポキシ基含有化合物の高分子量化(樹脂化)を生じさせるものを意味するものとする。そして、後記する様なインクジェット記録方法において良好な指触性、耐擦性、耐水

性、耐光性を有する印字を与えるものであれば、エポキシ硬化剤として本発明において特に制限なく利用することができる。

【0028】本発明において好ましく用いられるエポキシ硬化剤は典型的には水溶性である。さらに、好ましくは常温で(架橋)反応を進行させるものである。このような硬化剤としては、アミン化合物、例えば、エチレンジアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、脂肪族アミン変性物、水溶性ポリアミン、アミン以外の水溶性常温硬化触媒、例えばP-フェノールスルホン酸などの芳香族スルホン酸、エポキシエマルジョン用硬化剤が挙げられる。硬化剤として市販のものを利用することも可能であり、その例としては、アルマテックス H700(三井東圧化学株式会社製)、エポキー H(三井東圧化学株式会社製)が挙げられる。

【0029】このようなエポキシ硬化剤の反応液中における濃度は、好ましくは0.1～40重量%程度であり、より好ましくは1～20重量%程度である。

【0030】本発明において、反応液が付着した記録媒体に、インク組成物が印字されると、反応液に含有されているエポキシ硬化剤と、インク組成物に含有されているエポキシ基含有化合物とが反応し、エポキシ基含有化合物の架橋反応が進行する。その反応は、例えば下記のように表される。

【0031】

【化4】



10

20

30

40

50

【0044】顔料としても、特別な制限なしに無機顔料、有機顔料を使用することができる。無機顔料として

は、酸化チタンおよび酸化鉄に加え、コンタクト法、フ
 ァーネスト法、サーマル法などの公知の方法によって製
 造されたカーボンブラックを使用することができる。また、
 有機顔料としては、アゾ染料（アゾレーキ、不溶性
 アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含
 む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリ
 レン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナク
 リドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イ
 ソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など）、染料キ
 レート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キ
 レートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブ
 ラックなどを使用できる。

【0045】本発明の好ましい態様によれば、この顔料
 は、顔料を分散剤で水性媒体中に分散させて得られた顔
 料分散液としてインクに添加されるのが好ましい。好ま
 しい分散剤としては、顔料分散液を調整するのに慣用さ
 れている分散剤、例えば高分子分散剤、界面活性剤を使
 用することができる。なお、この顔料分散液に含まれる
 分散剤および界面活性剤が後記するインク組成物の界面
 活性剤としても機能するであろうことは当業者に明かであ
 る。

【0046】インク組成物への顔料の添加量は、0.5
 ～25重量%程度が好ましく、より好ましくは2～15
 重量%程度である。

【0047】また、本発明の好ましい態様によれば、本
 発明のインク組成物は、高沸点有機溶媒を含んでなるこ
 とが好ましい。該高沸点有機溶媒は、湿潤剤として用い
 られ、その好ましい例としては、ジエチレングリコー
 ル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコー
 ル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブ
 チレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2,
 6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレン
 グリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリ
 メチロールプロパン、尿素、2-ピロリドン、N-メチ
 ル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾ
 リジノンなどがあげられる。

【0048】これら湿潤剤としての高沸点有機溶媒の添
 加量は、インク組成物の0.5～40重量%、好ましく
 は2～20重量%の範囲である。

【0049】さらに、インクの乾燥時間を短くする目的
 で、上記の高沸点有機溶媒に加えて、低沸点有機溶剤を
 さらに添加するのが好ましい。低沸点有機溶剤の好まし
 い例としては、メタノール、エタノール、n-プロピ
 ルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブタ
 ノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、i
 so-ブタノール、n-ペンタノールなどがあげられ
 る。特に一価アルコールが好ましい。

【0050】これら低沸点有機溶剤の添加量はインク組
 成物の0.5～10重量%、好ましくは1.5～6重量
 %の範囲である。

【0051】本発明の好ましい態様によれば、本発明の
 インク組成物は糖を含有してなるのが好ましい。糖類の
 例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類およ
 び四糖類を含む）及び多糖類があげられ、好ましくはグ
 ルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシ
 ロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グ
 ルシトール、（ソルビット）、マルトース、セロビオー
 ス、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトリ
 オース、などがあげられる。ここで、多糖類とは広義
 の糖を意味し、アルギン酸、 α -シクロデキストリン、
 セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に
 用いることとする。

【0052】また、これらの糖類の誘導体としては、前
 記した糖類の還元糖（例えば、糖アルコール（一般式
 $\text{H}-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_n-\text{CH}_2-\text{OH}$ （ここで、 $n=2\sim5$
 の整数を表す）で表される）、酸化糖（例えば、アルド
 ン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ糖などがあげら
 れる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマ
 ルチトール、ソルビットなどがあげられる。

【0053】これら糖類の含有量は、インクの0.1～
 40重量%、好ましくは0.5～30重量%の範囲が適
 当である。

【0054】本発明のインク組成物は、樹脂エマルジ
 ョンを含むことができる。該樹脂エマルジョンは、連続相
 が水であり、分散相の樹脂成分がエポキシ基を含まない
 ものである。なお、前記したように、エポキシ基含有化
 合物が樹脂エマルジョンである場合、この樹脂エマルジ
 ョンの添加は必須ではない。分散相の樹脂成分として
 は、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレンーブ
 タジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリルースチレ
 ン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂などがあ
 げられる。また、これらの樹脂成分の粒子径はエマルジ
 ョンを形成する限り特に限定されないが、150nm程
 度以下が好ましく、より好ましくは5～100nm程度
 である。

【0055】これらの樹脂エマルジョンは、モノマーを
 重合触媒（重合開始剤とも言う）と乳化剤（一般には界
 面活性剤が用いられる）の存在下で乳化重合すること
 によって得ることができる。例えば、アクリル系樹脂エ
 マルジョンまたはスチレンーアクリル系樹脂のエマルジ
 ョンは、（メタ）アクリル酸エステルモノマーまたはスチ
 レンモノマーと（メタ）アクリル酸エステルモノマーと
 を、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の重合触媒
 とドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルス
 ルフェート、ポリエチレンオキシドラウリルエーテル等
 の乳化剤の存在下で水系で乳化重合することによって得
 ることができる。乳化剤はモノマー成分に対して1～1
 0重量部添加するのが一般的である。

【0056】乳化剤として用いられる界面活性剤の好ま
 しい例としてはアニオン性界面活性剤（例えばドデシル

ベンゼルスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など)、非イオン性界面活性剤(例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドなど)があげられ、これらを単独または二種以上を混合して用いることができる。

【0057】また、分散相成分としての樹脂と水との割合は、樹脂100重量部に対して水60~400重量部、好ましくは100~200の範囲が適当である。

【0058】また、市販の樹脂エマルジョンを使用することも可能であり、例えばマイクロジェルE-1002、E-5002(スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、日本ペイント株式会社製)、ボンコート4001(アクリル系樹脂エマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製)ボンコート5454(スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製)、SAE-1014(スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、日本ゼオン株式会社製)、サイビノールSK-200(アクリル系樹脂エマルジョン、サイデン化学株式会社製)、などがあげられる。

【0059】エポキシ基を含有している樹脂エマルジョン、エポキシ基を含有していない樹脂エマルジョンのいずれも、多価金属イオンとの相互作用により、着色剤の浸透を抑制し、さらに記録媒体への定着を促進する効果を有する。

【0060】本発明のインク組成物は、さらに界面活性剤を含むことができる。界面活性剤の例としては、上記の界面活性剤およびアセチレングリコール(オレフィンY、並びにサーフィノール82、104、440、465、及び485(いずれもAir Products and Chemicals Inc. 製)が挙げられる。

【0061】その他、保存安定性を向上させるために必要に応じて、インク組成物にpH調整剤、防腐剤、防かび剤等を添加しても良い。

【0062】このうち、pH調整剤としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、トリエタノールアミン等が挙げられる。

【0063】<反応液>本発明において用いられる反応液は、基本的に多価金属塩と、水とを含んでなる。

【0064】本発明において用いられる反応液は、上記組成に前記したエポキシ硬化剤を含むことができる。

【0065】本発明において、反応液に含まれる多価金属塩は、2価以上の多価金属イオンと、これら多価金属イオンに結合する陰イオンとから構成され、水に可溶であれば使用することができる。多価金属イオンの具体例としては、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、

Ba^{2+} などの二価金属イオン、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} などの三価金属イオンがあげらる。陰イオンの具体例としては、 Cl^- 、 NO_3^- 、 I^- 、 Br^- 、 ClO_3^- および CH_3COO^- などがあげられ、好ましくは、硝酸イオンまたはカルボン酸イオンである。ここで、カルボン酸イオンは、好ましくは炭素数1~6の飽和脂肪族モノカルボン酸及び炭素数7~11の炭素環式モノカルボン酸からなる群から選択されるカルボン酸から誘導されるものである。炭素数1~6の飽和脂肪族モノカルボン酸の好ましい例としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、イン酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、ヘキサ酸などが挙げられる。特に蟻酸、酢酸が好ましい。このモノカルボン酸の飽和脂肪族炭化水素基上の水素原子は水酸基で置換されていてもよく、そのようなカルボン酸の好ましい例としては、安息香酸、ナフトエ酸等が挙げられ、より好ましくは安息香酸である。

【0066】とりわけ、上記の陰イオンと Ca^{2+} または Mg^{2+} より構成される金属塩は、反応液のpH、得られる印刷物の品質という2つの観点から、好適な結果を与える。

【0067】これら多価金属塩の反応液中における濃度は、印字品質、目詰まり防止の効果が得られる範囲で適宜決定されてよいが、好ましくは0.1~40重量%程度であり、より好ましくは5~25重量%程度である。

【0068】本発明においては反応液には、高沸点有機溶媒などの湿潤剤を含んでなることが好ましい。高沸点有機溶媒の好ましい例としては、インク組成物の項で記載したものが挙げられる。高沸点有機溶媒は、反応液の乾燥を防ぐことによりヘッドの目詰まりを防止する。

【0069】高沸点有機溶媒の添加量は特に限定されないが、好ましくは0.5~40重量%程度であり、より好ましくは2~20重量%程度である。

【0070】本発明の好ましい態様によれば、高沸点有機溶媒としてトリエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリンを添加するのが好ましい。これらを組み合わせて添加する場合、トリエチレングリコールモノブチルエーテルおよびグリセリンの添加量はそれぞれ10~20重量%程度および1~15重量%程度が好ましい。

【0071】また、この反応液は、カラー着色剤を添加して着色され、インク組成物の機能を兼ね備えたものとしてもよい。

【0072】その他、保存安定性を向上させるために必要に応じて、反応液にpH調整剤、防腐剤、防かび剤等を添加しても良い。

【0073】このうち、pH調整剤としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、トリエタノールアミン等が挙げられる。トリエタノールアミンが添加される場合、その添加量は、0.1~2.0重量%程度が好ましい。

【0074】<インクジェット記録方法および記録装置

>本発明によるインクジェット記録方法を実施するインクジェット記録装置について以下、図面を用いて説明する。

【0075】図1のインクジェット記録装置は、インク組成物および反応液をタンクに収納し、インク組成物および反応液がインクチューブを介して記録ヘッドに供給される態様である。すなわち、記録ヘッド1とインクタンク2とがインクチューブ3で連通される。ここで、インクタンク2は内部が区切られており、インク組成物、場合によって複数のカラーインク組成物の部屋と反応液の部屋とが設けられてなる。

【0076】記録ヘッド1は、キャリッジ4に沿って、モーター5で駆動されるタイミングベルト6によって移動する。一方、記録媒体である紙7はプラテン8およびガイド9によって記録ヘッド1と対面する位置に置かれる。なお、この態様においては、キャップ10が設けられてなる。キャップ10には吸引ポンプ11が連結され、いわゆるクリーニング操作を行なう。吸引されたインク組成物はチューブ12を介して廃インクタンク13に溜め置かれる。

【0077】記録ヘッド1のノズル面の拡大図を図2に示す。1bで示される部分が反応液のノズル面であって、反応液が吐出されるノズル21が縦方向に設けられてなる。一方、1cで示される部分がインク組成物のノズル面であって、ノズル22、23、24、25からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。

【0078】さらに、この図2に記載の記録ヘッドを用いたインクジェット記録方法を図3を用いて説明する。記録ヘッド1は矢印A方向に移動する。その移動の間に、ノズル面1bより反応液が吐出され、記録媒体7上に帯状の反応液付着領域31を形成する。次に、記録媒体7が紙送り方向矢印Bに所定量移送される。その間記録ヘッド1は図中で矢印Aと逆方向に移動し、記録媒体7の左端の位置に戻る。そして、既に反応液が付着している反応液付着領域にインク組成物を印字し、印字領域32を形成する。

【0079】また、図4に記載のように記録ヘッド1において、ノズルを全て横方向に並べて構成することも可能である。図中で、41aおよび41bは反応液の吐出ノズルであり、ノズル42、43、44、45からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。このような態様の記録ヘッドにおいては、記録ヘッド1がキャリッジ上を往復する往路、復路いずれにおいても印字が可能である点で、図2に示される記録ヘッドを用いた場合よりも速い速度での印字が期待できる。

【0080】さらに、インクジェット記録装置には、イ

ンク組成物の補充がインクタンクであるカートリッジを取り替えることで行なわれるものがある。また、このインクタンクは記録ヘッドと一体化されたものであってもよい。

【0081】このようなインクタンクを利用したインクジェット記録装置の好ましい例を図5に示す。図中で図1の装置と同一の部材については同一の参照番号を付した。図5の態様において、記録ヘッド1aおよび1bは、インクタンク2aおよび2bと一体化されてなる。記録ヘッド1aまたは1bをそれぞれインク組成物および反応液を吐出するものとする。印字方法には基本的に図1の装置と同様であってよい。そして、この態様において、記録ヘッド1aとインクタンク2aおよび記録ヘッド1aおよびインクタンク2bは、キャリッジ4上をともに移動する。反応液の記録媒体への付着に関しては、インク組成物を付着させる場所のみ選択的に反応液を付着させる方法と、紙全体に反応液を付着させる方法のいずれの態様であってよい。前者が反応液の消費量を必要最小限に抑えることができ経済的であるが、反応液とインク組成物双方を付着させる位置にある程度の精度が要求される。一方、後者は、前者に比べ反応液およびインク組成物の付着位置の精度の要求は緩和されるが、紙全体に大量の反応液を付着させることとなり、乾燥の際、紙がカールしやすい。従って、いずれの方法を採用するかは、インク組成物と反応液との組み合わせを考慮して決定されてよい。

【0082】また、インク吸収層を有するインクジェット専用記録媒体に印字する際には、反応液とインク組成物とを用いる印刷方法と、反応液を使用せずにインク組成物のみを専用記録媒体に印刷する方法が考えられ、これらは印刷品質を考慮して、適時に選択されるものであってよい。

【0083】上記のインク吸収層を有するインクジェット専用記録媒体はインク吸収層が、水溶性樹脂および／またはアルミナゾルおよび／またはシリカゾルで構成されるものであり、本発明のインク組成物との密着性に優れる。

【0084】

【実施例】以下、本発明を以下の実施例によって詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0085】(ブラックインク1)

カーボンブラックMA7 5重量%

(三菱化成株式会社製)

スチレン-アクリル酸共重合体(分散剤) 1重量%

アルマテックスZ116 3重量%

(エポキシ基含有アクリル樹脂エマルジョン、樹脂成分50%、三井東圧化学株式会社製)

スノーテックスS 2重量%

(コロイダルシリカ、SiO₂含有量30%、日産化学

製)	
スクロース	0.7重量%
マルチトール	6.3重量%
グリセリン	10重量%
2-ピロリドン	2重量%
トリエタノールアミン (pH調整剤)	1.0重量%
KOH (pH調整剤)	0.1重量%
純水	残量
(ブラックインク2)	
カーボンブラック Raven 1080	5重量%
(コロンビア・カーボン株式会社製)	
スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤)	1重量%
アルマテックス Z 116	3重量%
(エポキシ基含有アクリル樹脂エマルジョン、樹脂成分50%、三井東圧化学株式会社製)	
エポライト 400E	2重量%
(水溶性エポキシ化合物、ポリエチレングリコール # 400 グリシジルエーテル、共栄社化学製)	
スノーテックス C	1重量%
(コロイダルシリカ、SiO ₂ 含有量20%、日産化学製)	
スクロース	0.7重量%
マルチトール	6.3重量%
グリセリン	10重量%
2-ピロリドン	2重量%
エタノール	4重量%
純水	残量
(ブラックインク3)	
カーボンブラック Raven 1080	5重量%
(スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤)	
マイクロジェル E-5002	3.5重量%
(スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、樹脂成分29.2%、MFT 約80℃、日本ペイント株式会社製)	
アルマテックス Z 116	5重量%
(エポキシ基含有アクリル樹脂エマルジョン、樹脂成分50%、三井東圧化学株式会社製)	
スノーテックス S	1重量%
スクロース	0.7重量%
マルチトール	6.3重量%
グリセリン	10重量%
2-ピロリドン	2重量%
トリエタノールアミン (pH調整剤)	1.0重量%
KOH (pH調整剤)	0.1重量%
純水	残量
(ブラックインク4)	
カーボンブラック Raven 1080	5重量%
(コロンビア・カーボン株式会社製)	
スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤)	1重量%
マイクロジェル E-5002	3.5重量%

(スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、樹脂成分29.2%、MFT 約80℃、日本ペイント株式会社製)	
エポライト 400E	2重量%
(水溶性エポキシ化合物、ポリエチレングリコール # 400 グリシジルエーテル、共栄社化学製)	
スノーテックス C	1重量%
(コロイダルシリカ、SiO ₂ 含有量20%、日産化学製)	
スクロース	0.7重量%
マルチトール	6.3重量%
グリセリン	10重量%
2-ピロリドン	2重量%
エタノール	4重量%
純水	残量
(ブラックインク5; 比較例)	
カーボンブラック Raven 1080	5重量%
(コロンビア・カーボン株式会社製)	
スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤)	1重量%
マイクロジェル E-5002	10重量%
(スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、樹脂成分29.2%、MFT 約80℃、日本ペイント株式会社製)	
スクロース	0.7重量%
マルチトール	6.3重量%
グリセリン	10重量%
2-ピロリドン	2重量%
エタノール	4重量%
純水	残量
(ブラックインク6; 比較例)	
カーボンブラック Raven 1080	5重量%
(コロンビア・カーボン株式会社製)	
スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤)	1重量%
マイクロジェル E-5002	3.5重量%
(スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、樹脂成分29.2%、MFT 約80℃、日本ペイント株式会社製)	
スクロース	0.7重量%
マルチトール	6.3重量%
グリセリン	10重量%
2-ピロリドン	2重量%
エタノール	4重量%
純水	残量
(ブラックインク7; 比較例)	
カーボンブラック MA 7	5重量%
(三菱化成株式会社製)	
スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤)	1重量%
アルマテックス Z 116	3重量%
(エポキシ基含有アクリル樹脂エマルジョン、樹脂成分50%、三井東圧化学株式会社製)	

スクロース 0.7重量%
 マルチトール 6.3重量%
 グリセリン 10重量%
 2-ピロリドン 2重量%
 トリエタノールアミン (pH調整剤) 1.0重量%
 KOH (pH調整剤) 0.1重量%
 純水 残量
 カーボンブラックと分散剤とを混合し、サンドミル (安川製作所製) 中で、ガラスビーズ (直径1.7mm、混合物の1.5倍量 (重量)) とともに2時間分散させた。その後ガラスビーズを取り除き、他の添加物を加え常温で20分間攪拌した。5μmのメンブランフィルターでろ過し、インクジェット記録用インクを得た。

【0086】 (カラーインク 1)

<シアンインク>

顔料KETBLUEEX-1 2重量%

(大日本インキ化学工業株式会社製)

スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤) 1重量%

アルマテックスZ116 3重量%

(エポキシ基含有アクリル樹脂エマルジョン、樹脂成分 50%、三井東圧化学株式会社製)

スノーテックスS 2重量%

(コロイダルシリカ、SiO₂含有量30%、日産化学製)

スクロース 0.7重量%

マルチトール 6.3重量%

グリセリン 10重量%

2-ピロリドン 2重量%

エタノール 4重量%

純水 残量

<マゼンタインク>

顔料KETRED309 2重量%

(大日本インキ化学工業株式会社製)

スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤) 1重量%

アルマテックスZ116 3重量%

(エポキシ基含有アクリル樹脂エマルジョン、樹脂成分 50%、三井東圧化学株式会社製)

スノーテックスS 2重量%

(コロイダルシリカ、SiO₂含有量30%、日産化学製)

スクロース 0.7重量%

マルチトール 6.3重量%

グリセリン 10重量%

2-ピロリドン 2重量%

エタノール 4重量%

純水 残量

<イエローインク>

顔料KETYELLOW403 2重量%

(大日本インキ化学工業株式会社製)

アルマテックスZ116 3重量%

(エポキシ基含有アクリル樹脂エマルジョン、樹脂成分 50%、三井東圧化学株式会社製)

スノーテックスS 2重量%

(コロイダルシリカ、SiO₂含有量30%、日産化学製)

スクロース 0.7重量%

マルチトール 6.3重量%

グリセリン 10重量%

2-ピロリドン 2重量%

10 エタノール 4重量%

純水 残量

(カラーインク 2; 比較例)

<シアンインク>

顔料KETBLUEEX-1 2重量%

(大日本インキ化学工業株式会社製)

スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤) 1重量%

スクロース 0.7重量%

マルチトール 6.3重量%

グリセリン 10重量%

2-ピロリドン 2重量%

エタノール 4重量%

純水 残量

<マゼンタインク>

顔料KETRED309 2重量%

(大日本インキ化学工業株式会社製)

スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤) 1重量%

スクロース 0.7重量%

マルチトール 6.3重量%

グリセリン 10重量%

2-ピロリドン 2重量%

エタノール 4重量%

純水 残量

<イエローインク>

顔料KETYELLOW403 2重量%

(大日本インキ化学工業株式会社製)

スクロース 0.7重量%

マルチトール 6.3重量%

グリセリン 10重量%

2-ピロリドン 2重量%

40 エタノール 4重量%

純水 残量

顔料と分散剤とを混合し、サンドミル (安川製作所製) 中で、ガラスビーズ (直径1.7mm、混合物の1.5倍量 (重量)) とともに2時間分散させた。その後ガラスビーズを取り除き、他の添加物を加え常温で20分間攪拌した。5μmのメンブランフィルターでろ過し、インクジェット記録用インクを得た。

【0087】 反応液は、以下の組成成分を混合して、室温で1時間攪拌を行なった後、室温で5μmメンブランフィルターで吸引ろ過して調製した。

【0088】(反応液1)

硝酸マグネシウム・六水和物	25重量%
トリエチレングリコール・モノ・ブチルエーテル	10重量%
グリセリン	20重量%
純水	残量

(反応液2)

硝酸マグネシウム・六水和物	25重量%
水溶性ポリアミン:アルマテックスH700	3重量%

(三井東圧化学株式会社製)

トリエチレングリコール・モノ・ブチルエーテル	10重量%
グリセリン	20重量%
純水	残量

<印字評価試験>

印字方法

インクジェットプリンタMJ-700V2C(セイコーエプソン株式会社製)で、以下の各紙に印刷を行った。印刷は、まず反応液を100% dutyで印刷した後、ブラックインクで文字を印刷した。反応液、インクともに吐出量は $0.07 \mu\text{g}/\text{dot}$ 、密度は 360dpi とした。

印刷試験用紙

- ①Xerox P紙(ゼロックス株式会社製)
- ②Ricopy 6200紙(リコー株式会社製)
- ③Xerox 4024紙(ゼロックス株式会社製)
- ④Neenah Bond紙(キンバリークラーク社製)
- ⑤Xerox R紙(ゼロックス株式会社製・再生紙)
- ⑥やまゆり紙(本州製紙株式会社製・再生紙)。

*

*【0089】評価1:耐擦性試験(耐ラインマーカー性)

上記の方法で印字した印刷物を24時間自然乾燥させた後、ゼブラ社製イエロー水性蛍光ペン ZEBRA PEN2(商標)を用いて、印刷文字を筆圧 $4.9 \times 10.5 \text{ N/m}^2$ で擦り、イエロー部の汚れの有無を目視で観察し、次のように評価した。

◎:印刷直後から2回擦っても全く汚れが生じない。

○:1日経過すると2回擦っても全く汚れが生じない。

10 △:1日経過後1回の擦りまで汚れが生じないが、2回以上で汚れが発生する用紙がある。

×:1日経過しても汚れの生じる用紙がある。

【0090】評価2:印字品質(にじみ)

上記の方法で印字した印刷物を、乾燥後に文字におけるにじみの発生の有無を調べ、次のように評価した。

◎:全紙ににじみの発生なく鮮明な印刷である。

○:一部の用紙(再生紙)にひげ状のにじみの発生がある。

△:全紙にひげ状のにじみの発生がある。

20 ×:文字の輪郭がはっきりしないほどににじみが発生している。

【0091】評価3:OD値

上記の方法で印字した印刷物の反射OD値をMacbeth PCMII(マクベス社製)で測定した。

【0092】以上の評価1乃至評価3の結果は第1表に示す通りであった。

【0093】

*

【表1】

			評価1	評価2	評価3
			耐擦性	印字品質 にじみ	印字品質 OD値
実施例	反応液	ブラック インク			
1	1	1	○	◎	1.65
2	1	2	○	◎	1.62
3	1	3	○	◎	1.60
4	1	4	○	◎	1.59
5	2	1	◎	◎	1.68
6	2	2	◎	◎	1.65
7	2	3	◎	◎	1.63
8	2	4	◎	◎	1.62
比較例1	1	5	×	×	1.32
2	1	6	△	○	1.42
3	1	7	○	○	1.53

【0094】評価4：カラーブリード

インクジェットプリンタMJ-700V2Cで、以下の各紙に100% dutyで反応液を各紙に付着させた後、100% dutyでカラーインク（シアン、マゼンタ、イエロー）とブラックインク（文字）とを同時に印刷し、文字の境界部分での不均一な色の混じりを目視で次のように評価した。

○：色の混じりがなく境界が鮮明な場合

△：ひげ状に色の混じりが発生した場合

×：文字の輪郭がはっきりしないほど色が混じった場合 10
評価に使用した記録紙を以下に示す。 *

*①Xerox P紙（ゼロックス株式会社製）

②Ricopy 6200紙（リコー株式会社製）

③Xerox 4024紙（ゼロックス株式会社製）

④Neenah Bond紙（キンバリークラーク社製）

⑤Xerox R紙（ゼロックス株式会社製・再生紙）

⑥やまゆり紙（本州製紙株式会社製・再生紙）

その結果は第2表に示される通りであった。

【0095】

【表2】

評価4			
	反応液	カラー	カラーブリード
		インク	
実施例 9	1	1	○
実施例 10	2	1	○
比較例 4	1	2	×

【0096】評価5：専用メディアへのインク定着性
インクジェットプリンタMJ-700V2C（セイコーエプソン株式会社製）で、インクジェットプリンタMJ-700V2C用専用光沢フィルム（セイコーエプソン株式会社製）に印字した後、印刷物を24時間自然乾燥させる。

【0097】（1）該印刷物を評価1と同様の方法で調べた（ラインマーカー試験）。

○：1回の擦りでは汚れが全く生じない。

△：1回の擦りで汚れが若干生じる。

×：1回の擦りで汚れが発生する。

【0098】（2）該印刷物を粘着テープ（セロハンテープ：セキスイテープ（積水化学製））を該印刷物の

印字部分に貼り、指で2ないし3回擦った後に粘着テープを引き剥し、印字部の状態を目視で観察し、評価した（粘着テープ試験）。

○：インク（着色剤）の専用光沢紙面からの剥離が全くない。

△：インク（着色剤）が専用光沢紙面と粘着テープの粘着剤面の両方にある。

30 ×：インク（着色剤）が専用光沢紙面から完全に剥離している。

【0099】その結果は第3表に示される通りであった。

【0100】

【表3】

評価 5

	ブラック インク	ラインマーカー 試験	粘着テープ 試験
実施例 1 1	1	○	○
1 2	2	○	○
1 3	3	○	○
1 4	4	○	○
比較例 5	5	×	×
6	6	△	△

【0101】

【発明の効果】以上述べた様に本発明によれば、記録材上に、少なくとも多価金属塩を含む反応液と、少なくとも着色剤、エポキシ基含有化合物、無機酸化コロイド及び有機溶媒と、水とを含有するインクジェット記録用インク組成物とを付着させて画像を形成することにより、記録媒体への着色剤の十分な定着性が得られるため、指触性、耐擦性、耐水性、耐光性に優れた印字体を得ることができるとともに、上質紙のみならずあらゆる普通紙並びに再生紙の使用に際して、画像濃度が高く、かつ、にじみ、カラーブリード、印刷ムラの生じない、普通紙及び再生紙対応のインクジェット記録方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による方法を実施するインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクがそれぞれ独立してなり、インク組成物及び反応液はインクチューブによって記録ヘッドに供給される。

【図2】記録ヘッドのノズル面の拡大図であって、1 b

が反応液のノズル面であり、1 cがインク組成物のノズル面である。

【図3】図2の記録ヘッドを用いたインクジェット記録を説明する図である。図中で、3 1は反応液付着領域であり、3 2は反応液が付着された上にインク組成物が印字されたものである。

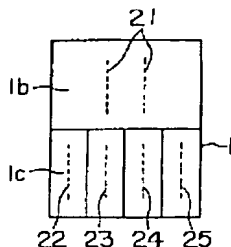
【図4】記録ヘッドの別の態様を示す図であって、吐出ノズルがすべて横方向に並べて構成されたものである。

【図5】本発明による方法を実施するインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクが一体化されてなる。

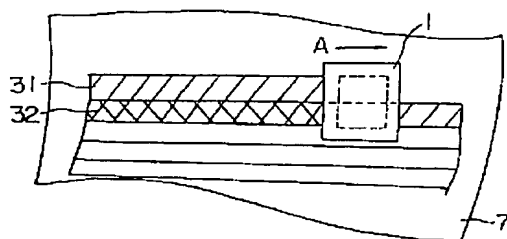
【符号の説明】

- 1 記録ヘッド
- 2 インクタンク
- 3 インクチューブ
- 2 1 反応液吐出ノズル
- 2 2、2 3、2 4、2 5 インク組成物吐出ノズル
- 3 1 反応液付着領域
- 3 2 印字領域

【図2】



【図3】



【図4】

